

#5
2-26
01

JC944 U.S. PTO

09/770349



01/26/01

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le **16 MAI 2000**

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS Cédex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04
Télécopie : 01 42 93 59 30

THIS PAGE BLANK (USPTO)

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

Réservé à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES **28 MAI 1999**
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL **9906854**
DÉPARTEMENT DE DÉPÔT **63 63**
DATE DE DÉPÔT **28 MAI 1999**

**1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE**

Manufacture Française des
Pneumatiques MICHELIN
Joël RIBIERE
Service SGD/LG/PI-LAD

63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 09

n° du pouvoir permanent PG 7112/7107 références du correspondant P10-1123 téléphone 04 73 23 71 21

2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle

☒ brevet d'invention ☐ demande divisionnaire

☐ certificat d'utilité ☐ transformation d'une demande de brevet européen

☐ demande initiale

☐ brevet d'invention

☐ certificat d'utilité n°

date

Établissement du rapport de recherche

☐ diffère ☒ immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance ☐ oui ☐ non

Titre de l'invention (200 caractères maximum)

Composition de caoutchouc pour pneumatique, à base d'élastomère diéniqne et d'un oxyde de titane renforçant.

3 DEMANDEUR (S) n° SIREN **4 1 4 6 2 4 3 7 9**

code APE-NAF

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

- 1) Société de Technologie MICHELIN
- 2) MICHELIN Recherche et Technique S.A.

Forme juridique

Société Anonyme
Société Anonyme

Nationalité (s) 1) Française 2) Suisse

Adresse (s) complète (s)

1) 23 rue Breschet - 63000 CLERMONT-FERRAND

2) Route Louis Braille 10 et 12 - 1763 GRANGES-PACCOT

Pays

France

Suisse

4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs ☐ oui ☒ non Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES ☐ requise pour la 1ère fois ☐ requise antérieurement au dépôt : joindre copie de la décision d'admission

6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE
pays d'origine numéro date de dépôt nature de la demande

7 DIVISIONS antérieures à la présente demande n° date n° date

8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
(nom et qualité du signataire)

Pour MFPM - Mandataire 422-5/S.020
Joël RIBIERE

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI

Le Préfet, et par délégation:

P. DUCREUX

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- 5 La présente invention est relative aux compositions de caoutchoucs diéniques utilisables pour la fabrication de pneumatiques ou de produits semi-finis pour pneumatiques, en particulier de bandes de roulement de ces pneumatiques, ainsi qu'aux charges renforçantes susceptibles de renforcer de telles compositions de caoutchouc.
- 10 De façon à réduire la consommation de carburant et les nuisances émises par les véhicules à moteur, des efforts importants ont été réalisés par les concepteurs de pneumatiques afin d'obtenir des pneumatiques présentant à la fois une très faible résistance au roulement, une adhérence améliorée tant sur sol sec que sur sol humide ou enneigé et une très bonne résistance à l'usure.
- 15 De nombreuses solutions ont ainsi été proposées pour abaisser la résistance au roulement et améliorer l'adhérence des pneumatiques, mais celles-ci se traduisent en général par une déchéance très importante de la résistance à l'usure. Il est bien connu notamment que l'incorporation de charges blanches conventionnelles comme par exemple des silices ou
- 20 alumines conventionnelles, de la craie, du talc, des oxydes de titane, des argiles telles que la bentonite ou le kaolin par exemple, dans des compositions de caoutchouc utilisées pour la fabrication de pneumatiques et notamment de bandes de roulement, se traduit certes par un abaissement de la résistance au roulement et par une amélioration de l'adhérence sur sol mouillé, enneigé ou verglacé, mais aussi par une déchéance inacceptable de la résistance à
- 25 l'usure liée au fait que ces charges blanches conventionnelles n'ont pas de capacité de renforcement suffisante vis-à-vis de telles compositions de caoutchouc ; on qualifie généralement ces charges blanches, pour cette raison, de charges non renforçantes encore appelées charges inertes.
- 30 Une solution efficace à ce problème a été décrite dans la demande de brevet EP-A-0 501 227 qui divulgue une composition de caoutchouc diénique renforcée d'une silice (SiO_2) précipitée particulière permettant de fabriquer un pneumatique ayant une résistance au roulement nettement améliorée, sans affecter les autres propriétés en particulier celles d'adhérence, d'endurance et de résistance à l'usure. La demande de brevet européen EP-A-0 810 258
- 35 divulgue quant à elle une composition de caoutchouc diénique renforcée d'une autre charge blanche particulière, en l'occurrence une alumine (Al_2O_3) spécifique à dispersibilité élevée, qui permet elle aussi l'obtention de pneumatiques ou de bandes de roulement ayant un tel excellent compromis de propriétés contradictoires.
- 40 Grâce à ces nouvelles charges blanches qualifiées de renforçantes, on a pu aussi envisager la commercialisation de pneumatiques couleur, notamment de bandes de roulement colorées, qui pour des raisons esthétiques correspondent à une réelle attente des utilisateurs, notamment dans le domaine des véhicules de tourisme, tout en pouvant offrir à ces utilisateurs une économie substantielle de carburant.
- 45

Les demandes WO99/02590 et WO99/06480 décrivent notamment des compositions de caoutchouc colorées, à base de silices ou d'alumines renforçantes, utilisées pour la fabrication de pneumatiques comportant des bandes de roulement ou des flancs de différentes couleurs. A titre de charges blanches complémentaires sont utilisées dans ces compositions une ou plusieurs charges inertes (i.e., non renforçantes) ayant la fonction de pigment ou d'agent pastellisant, telles que notamment du kaolin, du talc, de l'oxyde de titane.

Parmi ces charges inertes, les oxydes de titane, en particulier, sont connus depuis fort longtemps comme pigments blancs dans différentes matrices telles que peintures, encres, cosmétiques, matières plastiques et polymères, y compris dans des compositions de caoutchouc destinées en particulier à être incorporées dans des flancs de pneumatiques (voir par exemple CA-A-2054059, CA-A-2058901, CA-A-2228692, GB-A-836716, EP-A-697432, les demandes JP1991/006247, JP1995/149950, JP1996/059894).

En plus de leur propriété d'agent de pigmentation ou de pastellisation, les oxydes de titane présentent l'avantage de posséder des propriétés anti-U.V. efficaces, particulièrement favorables à la protection anti-vieillessement des compositions de caoutchouc colorées ; ces compositions étant normalement dépourvues de noir de carbone (par ailleurs excellent absorbeur d'U.V.), elles sont en effet très sensibles à l'action dégradante de la lumière solaire (voir demandes WO99/02590 et WO99/06480 précitées) ; en outre, elles ne peuvent pas être protégées par les agents antioxydants (type paraphénylènediamine) conventionnellement utilisés dans les pneumatiques noirs, en raison de l'effet tachant de ces antioxydants.

Or, la Demanderesse a découvert lors de ses recherches qu'il existe des oxydes de titane particuliers qui, dans les compositions de caoutchouc pour pneumatiques, peuvent être utilisés non seulement comme agent anti-vieillessement ou de pigmentation, mais encore et surtout, de manière inattendue, comme une véritable charge renforçante capable de remplacer des noirs de carbone conventionnels. Ces oxydes de titane représentent ainsi une alternative avantageuse à l'emploi de silices ou alumines renforçantes, en particulier dans les compositions de caoutchouc couleur où une seule charge blanche peut ainsi en remplacer plusieurs, ce qui simplifie notamment les procédés.

En conséquence, un premier objet de l'invention concerne une composition de caoutchouc utilisable pour la fabrication de pneumatiques, comportant au moins (i) un élastomère diénique, (ii) une charge blanche à titre de charge renforçante et (iii) un agent de couplage (charge blanche/élastomère) assurant la liaison entre la charge renforçante et l'élastomère, cette composition étant caractérisée en ce que ladite charge blanche est constituée en tout ou partie d'un oxyde de titane ayant les caractéristiques suivantes:

- (a) il comporte plus de 0,5% en masse d'un élément métallique autre que le titane choisi dans le groupe constitué par Al, Fe, Si, Zr ou d'un mélange de deux ou plus de ces éléments;
- (b) sa surface spécifique BET est comprise entre 20 et 200 m²/g;
- (c) sa taille moyenne (en masse) de particules, notée d_w , est comprise entre 20 et 400 nm;

- (d) sa vitesse de désagglomération, notée α , mesurée au test dit de désagglomération aux ultrasons, à 100% de puissance d'une sonde ultrasons de 600 W, est supérieure à $2.10^{-2} \mu\text{m}^{-1}/\text{s}$.

5 L'état de la technique ne décrit ni ne suggère en aucune sorte l'utilisation en composition de caoutchouc pour pneumatique d'un oxyde de titane tel que ci-dessus, ci-après dénommé "oxyde de titane renforçant", capable, sans autre moyen que celui d'un agent de couplage (charge blanche/élastomère) intermédiaire, de renforcer seul des compositions de caoutchouc utilisables pour la fabrication des pneumatiques, notamment des bandes de roulement de tels
10 pneumatiques et présentant donc une haute résistance à l'usure. On se reportera par exemple à l'enseignement des demandes CA-A-2054059, CA-A-2058901 ou CA-A-2228692 précitées qui, au contraire, soulignent le caractère non-renforçant des oxydes de titane et la nécessité d'ajouter une charge renforçante du type noir de carbone ou silice pour donner un niveau de renforcement minimal aux compositions de caoutchouc décrites.

15 L'invention a également pour objet l'utilisation d'une composition de caoutchouc conforme à l'invention pour la fabrication d'articles en caoutchouc, en particulier de pneumatiques ou de produits semi-finis en caoutchouc destinés à ces pneumatiques, ces articles semi-finis étant notamment choisis dans le groupe constitué par les bandes de roulement, les sous-couches destinées par exemple à être placées sous ces bandes de roulement, les nappes sommet, les
20 flancs, les nappes carcasse, les talons, les protecteurs, les chambres à air ou les gommages intérieures étanches pour pneu sans chambre. La composition conforme à l'invention est particulièrement adaptée à la fabrication de flancs ou de bandes de roulement de pneumatiques destinés à équiper des véhicules de tourisme, camionnette, véhicules 4x4, deux
25 roues et poids-lourds, avions, engins de génie civil, agricole, ou de manutention, ces bandes de roulement pouvant être utilisées lors de la fabrication de pneumatiques neufs ou pour le rechapage de pneumatiques usagés.

30 L'invention a également pour objet ces pneumatiques et ces produits semi-finis en caoutchouc eux-mêmes, lorsqu'ils comportent une composition de caoutchouc conforme à l'invention.

L'invention a également pour objet l'utilisation à titre de charge renforçante, dans une composition de caoutchouc diélectrique utilisable pour la fabrication de pneumatiques, d'un oxyde de titane renforçant.

35 L'invention a également pour objet un procédé pour renforcer une composition de caoutchouc diélectrique utilisable pour la fabrication de pneumatiques, ce procédé étant caractérisé en ce qu'on incorpore à cette composition à l'état cru, par malaxage thermo-mécanique, un oxyde de titane renforçant.

40 La composition de l'invention est notamment utilisable pour la fabrication de pneumatiques colorés ou d'articles semi-finis colorés tels que des bandes de roulement ou des flancs. Par compositions de caoutchouc, pneumatiques ou articles en caoutchouc "de couleur" ou "colorés", on entend dans la présente description des compositions, pneumatiques ou articles
45 en caoutchouc dont une partie au moins est d'une couleur autre que le noir conventionnel, y compris d'une couleur blanche.

L'invention ainsi que ses avantages seront aisément compris à la lumière de la description et des exemples de réalisation qui suivent, ainsi que des figures 1 à 4 relatives à ces exemples qui représentent :

- un schéma de dispositif apte à mesurer la vitesse de désagglomération aux ultrasons (α) d'une charge se présentant sous la forme d'agglomérats (fig. 1);
- des courbes d'évolution de la taille des agglomérats au cours d'une sonification à l'aide du dispositif de la figure 1, pour des charges conformes ou non à l'invention, courbes à partir desquelles sont déterminées les vitesses de désagglomération α (fig. 2 et fig. 3);
- des courbes de variation de module en fonction de l'allongement pour différentes compositions de caoutchouc diénique, conformes ou non à l'invention (fig. 4).

I. MESURES ET TESTS UTILISES

I-1. Caractérisation des charges renforçantes

Les charges décrites ci-après consistent de manière connue en des agglomérats de particules, susceptibles de se désagglomérer en ces particules sous l'effet d'une force externe, par exemple sous l'action d'un travail mécanique ou d'ultrasons. Le terme "particule" utilisé dans la présente demande doit être compris dans son sens générique habituel d'agrégat, et non dans celui de particule élémentaire éventuelle pouvant former, le cas échéant, une partie de cet agrégat : par "agrégat", il faut entendre de manière connue l'ensemble insécable (i.e., qui ne peut être coupé, divisé, partagé) qui est produit lors de la synthèse de la charge, en général formé de particules élémentaires agrégées entre elles.

Ces charges sont caractérisées comme indiqué ci-après.

a) surface spécifique BET:

La surface spécifique BET est déterminée de manière connue, selon la méthode de Brunauer-Emmet-Teller décrite dans "*The Journal of the American Chemical Society*" Vol. 60, page 309, février 1938 et correspondant à la norme AFNOR-NF-T 45 007 (novembre 1987).

b) taille moyenne des particules d_w :

La taille moyenne (en masse) des particules, notée d_w , est mesurée de manière classique après dispersion, par désagglomération aux ultrasons, de la charge à analyser dans une solution aqueuse d'hexaméthaphosphate de sodium à 0,6% en poids.

La mesure est réalisée au moyen d'un sédimentomètre centrifuge à détection rayons X type "XDC" ("X-rays Disk Centrifuge"), commercialisé par la société Brookhaven Instruments, selon le mode opératoire qui suit.

On réalise une suspension de 0,8 g d'échantillon de charge à analyser dans 40 ml d'eau contenant à titre d'agent tensioactif 6 g/l d'hexamétaphosphate de sodium, par action durant 8 minutes, à 60% de puissance (60% de la position maxi du "output control"), d'une sonde ultrasons de 1500 W (sonificateur Vibracell 3/4 pouce commercialisé par la société Bioblock) ; après sonification, on introduit 15 ml de la suspension dans le disque en rotation ; après sédimentation pendant 120 minutes, la distribution en masse des tailles de particules et la taille moyenne en masse des particules d_w sont calculées par le logiciel du sédimentomètre "XDC" ($d_w = \Sigma(n_i d_i^5) / \Sigma(n_i d_i^4)$) avec n_i nombre d'objets de la classe de taille ou diamètre d_i).

c) vitesse de désagglomération α :

La vitesse de désagglomération notée α est mesurée au test dit "test de désagglomération aux ultrasons", à 100% de puissance d'une sonde de 600 W (watts). Ce test permet de mesurer en continu l'évolution de la taille moyenne (en volume) des agglomérats de particules durant une sonification, selon les indications ci-après.

Le montage utilisé est constitué d'un granulomètre laser (type "Mastersizer S", commercialisé par Malvern Instruments - source laser He-Ne émettant dans le rouge, longueur d'onde 632.8 nm) et de son préparateur ("Malvern Small Sample Unit MSX1"), entre lesquels a été intercalée une cellule de traitement en flux continu (Bioblock M72410) munie d'une sonde ultrasons (Sonificateur 1/2 pouce type Vibracell de 600 W commercialisé par la société Bioblock).

Une faible quantité (40 mg) de charge à analyser est introduite dans le préparateur avec 160 ml d'une solution aqueuse contenant 0,5 g/l d'hexamétaphosphate de sodium, la vitesse de circulation étant fixée à son maximum. Au moins trois mesures consécutives sont réalisées pour déterminer selon la méthode de calcul connue de Fraunhofer (matrice de calcul Malvern 3SSD) le diamètre initial moyen (en volume) des agglomérats, noté $d_v[0]$. La sonification est ensuite établie à une puissance de 100% (soit 100% de la position maxi du "tip amplitude") et on suit durant 8 minutes environ l'évolution du diamètre moyen en volume $d_v[t]$ en fonction du temps "t" à raison d'une mesure toutes les 10 secondes environ. Après une période d'induction (environ 3-4 minutes), il est observé que l'inverse du diamètre moyen en volume $1/d_v[t]$ varie linéairement, ou de manière sensiblement linéaire, avec le temps "t" (régime stable de désagglomération). La vitesse de désagglomération α est calculée par régression linéaire de la courbe d'évolution de $1/d_v[t]$ en fonction du temps "t", dans la zone de régime stable de désagglomération (en général, entre 4 et 8 minutes environ). Elle est exprimée en $\mu m^{-1}/s$.

La figure 1 schématise le dispositif de mesure utilisé pour la réalisation de ce test de désagglomération aux ultrasons. Ce dispositif consiste en un circuit fermé 1 dans lequel peut circuler un flux 2 d'agglomérats de particules en suspension dans un liquide 3. Ce dispositif comporte essentiellement un préparateur d'échantillon 10, un granulomètre laser 20 et une cellule de traitement 30. Une mise à la pression atmosphérique (13, 33), au niveau du préparateur d'échantillon 10 et de la cellule de traitement 30 elle-même, permet l'élimination

en continu des bulles d'air qui se forment durant la sonification (i.e. l'action de la sonde ultrasons).

Le préparateur d'échantillon 10 ("Malvern Small Sample Unit MSX1") est destiné à recevoir l'échantillon de charge à tester (en suspension dans le liquide 3) et à l'envoyer à travers le circuit 1 à la vitesse préréglée (potentiomètre 17), sous la forme d'un flux 2 de suspension liquide. Ce préparateur 10 consiste simplement en une cuve de réception qui contient, et à travers laquelle circule, la suspension à analyser. Il est équipé d'un moteur d'agitation 15, à vitesse modulable, afin d'éviter une sédimentation des agglomérats de particules de la suspension ; une mini-pompe centrifuge 16 est destinée à assurer la circulation de la suspension 2 dans le circuit 1 ; l'entrée 11 du préparateur 10 est reliée à l'air libre via une ouverture 13 destinée à recevoir l'échantillon de charge à tester et/ou le liquide 3 utilisé pour la suspension.

Au préparateur 10 est connecté un granulomètre laser 20 ("Mastersizer S") dont la fonction est de mesurer en continu, à intervalles de temps réguliers, la taille moyenne en volume " d_v " des agglomérats, au passage du flux 2, grâce à une cellule de mesure 23 à laquelle sont couplés les moyens d'enregistrement et de calcul automatiques du granulomètre 20. On rappelle ici brièvement que les granulomètres laser exploitent, de manière connue, le principe de la diffraction de la lumière par des objets solides mis en suspension dans un milieu dont l'indice de réfraction est différent de celui du solide. Selon la théorie de Fraunhofer, il existe une relation entre la taille de l'objet et l'angle de diffraction de la lumière (plus l'objet est petit et plus l'angle de diffraction sera élevé). Pratiquement, il suffit de mesurer la quantité de lumière diffractée pour différents angles de diffraction pour pouvoir déterminer la distribution de taille (en volume) de l'échantillon, d_v correspondant à la taille moyenne en volume de cette distribution ($d_v = \Sigma(n_i d_i^4) / \Sigma(n_i d_i^3)$ avec n_i nombre d'objets de la classe de taille ou diamètre d_i).

Intercalée entre le préparateur 10 et le granulomètre laser 20 se trouve enfin une cellule de traitement 30 équipée d'une sonde ultrasons 35 (convertisseur 34 et tête de sonde 36) destinée à casser en continu les agglomérats de particules au passage du flux 2.

La cellule de traitement 30 est disposée entre la sortie 22 du granulomètre 20 et l'entrée 11 du préparateur 10, de telle manière que, en fonctionnement, le flux 2 de particules sortant du préparateur 10 traverse d'abord le granulomètre laser 20 avant d'entrer dans la cellule de traitement 30. Cette disposition a deux avantages majeurs pour les mesures : d'une part, les bulles d'air dues à l'action de la sonde ultrasons sont éliminées à la traversée du préparateur 10 (qui est à l'air libre), c'est-à-dire avant l'entrée dans le granulomètre 20, et elles ne perturbent donc pas la mesure de diffraction laser ; d'autre part, l'homogénéité de la suspension est améliorée par un passage préalable dans le préparateur 10.

La cellule de traitement 30 est en outre agencée de telle manière que le flux 2 de particules qui y pénètre, par une entrée 31, passe d'abord devant la tête 36 de la sonde ultrasons 35 ; cette disposition non conventionnelle (le flux 2 entre par le bas 31 de la cellule, et non par le haut 32) présente les avantages suivants: d'une part, toute la suspension circulante 2 est forcée de passer devant l'extrémité 36 de la sonde ultrasons 35, zone la plus active en termes de

désagglomération ; d'autre part, cette disposition permet un premier dégazage après sonification dans le corps de la cellule de traitement 30 elle-même, la surface de la suspension 2 étant alors en contact avec l'atmosphère au moyen d'un tuyau 33 de faible diamètre.

- 5 Le flux 2 est de préférence thermostaté par l'intermédiaire d'un circuit de refroidissement 40 disposé, au niveau de la cellule 30, dans une double enveloppe entourant la sonde 35, la température étant contrôlée par exemple par une sonde de température 14 plongeant dans le liquide 3 au niveau du préparateur 10. La disposition des différents éléments du dispositif de mesure est optimisée de façon à limiter autant que possible le volume circulant, c'est-à-dire la
- 10 longueur des tuyaux de raccordement (par exemple des tuyaux souples).

I-2. Caractérisation des compositions de caoutchouc

- 15 Les compositions de caoutchouc sont caractérisées, avant et après cuisson, comme indiqué ci-après.

a) plasticité Mooney:

- 20 On utilise un consistomètre oscillant tel que décrit dans la norme AFNOR-NFT-43005 (novembre 1980). La mesure de plasticité Mooney se fait selon le principe suivant : la composition à l'état cru est moulée dans une enceinte cylindrique chauffée à 100°C. Après une minute de préchauffage, le rotor tourne au sein de l'éprouvette à 2 tours/minute et on mesure le couple utile pour entretenir ce mouvement après 4 minutes de rotation. La plasticité Mooney (MS 1+4) est exprimée en "unités Mooney" (UM) avec 1 UM = 0,83 N.m
- 25 (Newton.mètre).

b) essais de traction:

- 30 Ces essais permettent de déterminer les contraintes d'élasticité et les propriétés à la rupture. Ils sont effectués, sauf indications différentes, conformément à la norme AFNOR-NFT-46002 (septembre 1988).

- 35 On mesure les modules sécants à 10 % d'allongement (M10), 100 % d'allongement (M100) et 300 % d'allongement (M300) : ces modules sont calculés en se ramenant à la section réelle de l'éprouvette et, sauf indication différente, sont mesurés en seconde élongation (i.e. après un cycle d'accommodation). Toutes ces mesures de traction sont effectuées dans les conditions normales de température et d'hygrométrie selon la norme AFNOR-NFT-40101 (décembre 1979). Un traitement des enregistrements de traction permet également de tracer la courbe de module en fonction de l'allongement (voir figure 4 annexée), le module utilisé ici étant le
- 40 module sécant mesuré en première élongation (i.e. sans cycle d'accommodation), calculé en se ramenant à la section réelle de l'éprouvette.

c) pertes hystérétiques:

- 45 Les pertes hystérétiques (PH) sont mesurées par rebond à 60°C au 6ème choc, et exprimées en % selon la relation suivante:

$$PH (\%) = 100 [(W_0 - W_1) / W_0] ,$$

avec W_0 : énergie fournie ; W_1 : énergie restituée.

II. CONDITIONS DE REALISATION DE L'INVENTION

10 Outre les additifs habituels ou ceux susceptibles d'être utilisés dans une composition de caoutchouc réticulable au soufre et utilisable pour la fabrication de pneumatiques, les compositions selon l'invention comportent, comme constituants de base, (i) au moins un élastomère diénique, (ii) au moins une charge blanche renforçante et (iii) au moins un agent de couplage entre la charge et l'élastomère, ladite charge renforçante étant constituée en tout ou
15 partie d'un oxyde de titane renforçant tel que décrit en détails ci-après.

II-1. Elastomère diénique

Par élastomère ou caoutchouc "diénique", on entend de manière connue un élastomère issu au
20 moins en partie (i.e. un homopolymère ou un copolymère) de monomères diènes (monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non).

De manière générale, on entend ici par élastomère diénique "essentiellement insaturé" un élastomère diénique issu au moins en partie de monomères diènes conjugués, ayant un taux de
25 motifs ou unités d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 15% (% en moles).

C'est ainsi, par exemple, que des élastomères diéniques tels que les caoutchoucs butyle ou les copolymères de diènes et d'alpha-oléfines type EPDM n'entrent pas dans la définition précédente et peuvent être notamment qualifiés d'élastomères diéniques "essentiellement
30 saturés" (taux de motifs d'origine diénique faible ou très faible, toujours inférieur à 15%).

Dans la catégorie des élastomères diéniques "essentiellement insaturés", on entend en particulier par élastomère diénique "fortement insaturé" un élastomère diénique ayant un taux de motifs d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 50%.

35 Ces définitions étant données, on entend en particulier par élastomère diénique susceptible d'être mis en oeuvre dans les compositions conformes à l'invention:

40 (a) - tout homopolymère obtenu par polymérisation d'un monomère diène conjugué ayant de 4 à 12 atomes de carbone;

(b) - tout copolymère obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs diènes conjugués entre eux ou avec un ou plusieurs composés vinyle aromatique ayant de 8 à 20 atomes de carbone;

45 (c) - tout copolymère ternaire obtenu par copolymérisation d'éthylène, d'une α -oléfine ayant 3 à 6 atomes de carbone avec un monomère diène non conjugué ayant de 6 à 12 atomes de carbone, comme par exemple les élastomères obtenus à partir d'éthylène, de

propylène avec un monomère diène non conjugué du type précité tel que notamment l'hexadiène-1,4, l'éthylidène norbornène, le dicyclopentadiène;

(d) - tout copolymère d'isobutène et d'isoprène (caoutchouc butyle), ainsi que les versions halogénées, en particulier chlorées ou bromées, de ce type de copolymère.

Bien qu'elle s'applique à tout type d'élastomère diénique, l'homme du métier du pneumatique comprendra que la présente invention, en particulier lorsque la composition de caoutchouc est destinée à une bande de roulement de pneumatique, est en premier lieu mise en oeuvre avec des élastomères diéniques essentiellement insaturés, en particulier du type (a) ou (b) ci-dessus.

A titre de diènes conjugués conviennent notamment le butadiène-1,3, le 2-méthyl-1,3-butadiène, les 2,3-di(alkyle en C1 à C5)-1,3-butadiènes tels que par exemple le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 2,3-diéthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-éthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-isopropyl-1,3-butadiène, un aryl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2,4-hexadiène.

A titre de composés vinyle-aromatiques conviennent par exemple le styrène, l'ortho-, méta-, para-méthylstyrène, le mélange commercial "vinyle-toluène", le para-tertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphtalène.

Les copolymères peuvent contenir entre 99 % et 20 % en poids d'unités diéniques et de 1 % à 80 % en poids d'unités vinylaromatiques. Les élastomères peuvent avoir toute microstructure qui est fonction des conditions de polymérisation utilisées, notamment de la présence ou non d'un agent modifiant et/ou randomisant et des quantités d'agent modifiant et/ou randomisant employées. Les élastomères peuvent être par exemple à blocs, statistiques, séquencés, microséquencés et être préparés en dispersion ou en solution ; ils peuvent être couplés et/ou étoilés ou encore fonctionnalisés avec un agent de couplage et/ou d'étoilage ou de fonctionnalisation.

A titre préférentiel conviennent les polybutadiènes et en particulier ceux ayant une teneur en unités -1,2 comprise entre 4% et 80% ou ceux ayant une teneur en cis-1,4 supérieure à 80%, les polyisoprènes, les copolymères de butadiène-styrène et en particulier ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5% et 50% en poids et plus particulièrement entre 20% et 40%, une teneur en liaisons -1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4% et 65% , une teneur en liaisons trans-1,4 comprise entre 20% et 80%, les copolymères de butadiène-isoprène et notamment ceux ayant une teneur en isoprène comprise entre 5% et 90% en poids et une température de transition vitreuse (Tg) entre -40°C et -80°C, les copolymères isoprène-styrène et notamment ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5% et 50% en poids et une Tg comprise entre -25°C et -50°C.

Dans le cas des copolymères de butadiène-styrène-isoprène conviennent notamment ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5% et 50% en poids et plus particulièrement comprise entre 10% et 40%, une teneur en isoprène comprise entre 15% et 60% en poids et plus particulièrement entre 20% et 50%, une teneur en butadiène comprise entre 5% et 50% en poids et plus particulièrement comprise entre 20% et 40%, une teneur en unités -1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4% et 85%, une teneur en unités trans -1,4 de la partie

butadiénique comprise entre 6% et 80%, une teneur en unités -1,2 plus -3,4 de la partie isoprénique comprise entre 5% et 70% et une teneur en unités trans -1,4 de la partie isoprénique comprise entre 10% et 50%, et plus généralement tout copolymère butadiène-styrène-isoprène ayant une Tg comprise entre -20°C et -70°C.

Selon un mode préférentiel de réalisation de l'invention, l'élastomère diénique de la composition conforme à l'invention est choisi dans le groupe des élastomères diéniques fortement insaturés constitué par les polybutadiènes (BR), les polyisoprènes (IR) ou du caoutchouc naturel (NR), les copolymères de butadiène-styrène (SBR), les copolymères de butadiène-isoprène (BIR), les copolymères de butadiène-acrylonitrile (NBR), les copolymères d'isoprène-styrène (SIR), les copolymères de butadiène-styrène-isoprène (SBIR) ou un mélange de deux ou plus de ces composés.

Lorsque la composition conforme à l'invention est destinée à une bande de roulement pour pneumatique, l'élastomère diénique est de préférence un copolymère de butadiène-styrène préparé en solution ayant une teneur en styrène comprise entre 20% et 30% en poids, une teneur en liaisons vinyliques de la partie butadiénique comprise entre 15% et 65%, une teneur en liaisons trans-1,4 comprise entre 20% et 75% et une température de transition vitreuse comprise entre -20°C et -55°C, ce copolymère de butadiène-styrène étant éventuellement utilisé en mélange avec un polybutadiène possédant de préférence plus de 90% de liaisons cis-1,4.

Selon un autre mode de réalisation avantageux de l'invention, notamment lorsqu'elle est destinée à un flanc de pneumatique, la composition conforme à l'invention peut contenir au moins un élastomère diénique essentiellement saturé, en particulier au moins un copolymère EPDM, que ce copolymère soit par exemple utilisé ou non en mélange avec un ou plusieurs des élastomères diéniques fortement insaturés cités précédemment.

Bien entendu, les compositions de l'invention peuvent contenir un seul élastomère diénique ou un mélange de plusieurs élastomères diéniques, le ou les élastomères diéniques pouvant être utilisés en association avec tout type d'élastomère synthétique autre que diénique, voire avec des polymères autres que des élastomères, par exemple des polymères thermoplastiques.

II-2. Charge renforçante

Dans la présente demande, on entend par charge blanche "renforçante" une charge blanche capable de renforcer à elle seule, sans autre moyen qu'un agent de couplage intermédiaire, une composition de caoutchouc destinée à la fabrication de pneumatiques, en d'autres termes capable de remplacer dans sa fonction de renforcement une charge conventionnelle de noir de carbone de grade pneumatique.

La composition conforme à l'invention est renforcée par une charge blanche renforçante constituée en tout ou partie d'un oxyde de titane renforçant, c'est-à-dire ayant les caractéristiques suivantes:

- (a) il comporte plus de 0,5% en masse d'un élément métallique autre que le titane choisi dans le groupe constitué par Al, Fe, Si, Zr ou d'un mélange de deux ou plus de ces éléments;
- (b) sa surface spécifique BET est comprise entre 20 et 200 m²/g;
- 5 - (c) sa taille moyenne (en masse) de particules, notée d_w , est comprise entre 20 et 400 nm;
- (d) sa vitesse de désagglomération, notée α , mesurée au test dit de désagglomération aux ultrasons, à 100% de puissance d'une sonde ultrasons de 600 W, est supérieure à $2.10^{-2} \mu\text{m}^{-1}/\text{s}$.

10 Par oxyde de titane, on entend tout composé répondant à la formule connue TiO_2 , ainsi qu'à ses formes hydratées éventuelles, quelle que soit en particulier la forme cristalline de cet oxyde de titane (par exemple rutile, anatase ou mélange des deux variétés cristallines). Il doit vérifier, en combinaison, toutes les caractéristiques (a) à (d) ci-dessus.

15 Une caractéristique essentielle de cet oxyde de titane renforçant est qu'il est dopé par au moins un élément métallique spécifique dit "dopant" ; en d'autres termes, sa fonction de renforcement est activée, augmentée par la présence de cet élément dopant. Par oxyde de titane "dopé" on entend dans la présente demande un oxyde de titane dont les particules
20 comportent, en surface et/ou dans leur masse, plus de 0,5% en masse d'un élément métallique autre que Ti choisi dans le groupe constitué par Al, Fe, Si, Zr ou d'un mélange de deux ou plus de ces éléments, cet élément métallique dopant pouvant être intégré dans la structure ou maille cristalline de l'oxyde de titane, ou bien fixé, déposé en une couche adhérente à la surface de ses particules. En d'autres termes, les particules de l'oxyde de titane renforçant peuvent
25 contenir l'élément métallique dopant à l'intérieur de leur structure ou être seulement revêtues, au moins en partie, de ce dernier. Le % en masse indiqué est la teneur en élément (atome) métallique déterminée de manière connue par analyse chimique élémentaire.

30 En dessous du taux minimal indiqué de 0,5%, l'oxyde de titane se comporte comme un produit non dopé et montre des performances de renforcement nettement inférieures ; ainsi, le taux d'élément métallique dopant dans l'oxyde de titane renforçant (% en masse d'oxyde de titane renforçant) est de préférence choisi supérieur à 1%.

35 Le taux maximal, selon la nature de l'élément dopant, peut atteindre des valeurs aussi élevées que 10% à 15%, voire plus. Bien entendu, l'homme du métier comprendra aisément que si l'élément métallique dopant n'est pas réparti de manière sensiblement uniforme dans la masse de l'oxyde de titane renforçant, il doit alors être présent au moins en surface et/ou à la périphérie de ses particules.

40 On sait de manière générale que pour obtenir les propriétés de renforcement optimales conférées par une charge, il convient notamment que cette dernière soit présente dans la matrice caoutchouteuse sous une forme finale qui soit à la fois la plus finement divisée possible et répartie de la façon la plus homogène possible. Or, de telles conditions ne peuvent être réalisées que dans la mesure où la charge présente une très bonne aptitude, d'une part à
45 s'incorporer dans la matrice lors du mélange avec l'élastomère et d'autre part à se désagglomérer afin de se disperser de façon homogène dans cette matrice.

La dispersibilité intrinsèque d'une charge peut être évaluée à l'aide du test dit de désagglomération aux ultrasons décrit au chapitre I précédent, par mesure de sa vitesse de désagglomération α .

On a constaté que pour une vitesse α supérieure à $2.10^{-2} \mu\text{m}^{-1}/\text{s}$, l'oxyde de titane présente une bonne dispersibilité, c'est-à-dire que peu d'agglomérats microniques sont observés par réflexion en microscopie optique sur une coupe de composition caoutchouteuse préparée selon les règles de l'art.

Pour une dispersion encore meilleure de l'oxyde de titane renforçant dans la matrice de caoutchouc diénique, et donc pour un renforcement optimal, on préfère que la vitesse de désagglomération α soit supérieure à $5.10^{-2} \mu\text{m}^{-1}/\text{s}$. Ceci est particulièrement avantageux notamment lorsque l'invention est mise en oeuvre pour la fabrication de bandes de roulement présentant une faible résistance au roulement.

Pour une surface BET inférieure à $20 \text{ m}^2/\text{g}$, les compositions présentent certes une mise en oeuvre facilitée et une hystérèse réduite, mais on observe une déchéance des propriétés à la rupture et une résistance à l'usure, en pneumatique, qui diminue ; pour des surfaces BET supérieures à $200 \text{ m}^2/\text{g}$, la mise en oeuvre à l'état cru devient plus difficile (plasticité Mooney plus élevée) et la dispersion de la charge s'en trouve dégradée. Pour des tailles d_w trop élevées, supérieures à 400 nm , les particules se comportent comme des défauts qui localisent les contraintes et sont préjudiciables à l'usure ; des tailles d_w trop petites, inférieures à 20 nm , vont par contre pénaliser la mise en oeuvre à l'état cru et la dispersion de la charge au cours de cette mise en oeuvre.

Pour toutes les raisons exposées ci-dessus, la surface BET est de préférence comprise dans un domaine allant de 30 à $150 \text{ m}^2/\text{g}$ et la taille de particules d_w est de préférence comprise dans un domaine allant de 30 à 200 nm .

Les particules d'oxyde de titane renforçant présentent en outre une réactivité de surface suffisante, i.e. un taux suffisant de fonctions hydroxyle de surface ($-\text{OH}$) réactives vis-à-vis de l'agent de couplage, ce qui est particulièrement favorable à la fonction de renforcement remplie par la charge, et donc aux propriétés mécaniques des compositions de caoutchouc de l'invention.

Bien entendu, l'état physique sous lequel peut se présenter l'oxyde de titane renforçant est indifférent, que ce soit sous forme de poudre, de microperles, de granulés, de pellets, de billes ou toute autre forme densifiée.

L'oxyde de titane renforçant décrit ci-dessus peut être utilisé seul ou associé à une ou plusieurs autre(s) charge(s) renforçante(s), par exemple à une seconde charge blanche telle qu'une silice ou une alumine renforçante. Dans le cas d'une silice, on utilise de préférence une silice précipitée hautement dispersible, en particulier lorsque l'invention est mise en oeuvre pour la fabrication de pneumatiques présentant une faible résistance au roulement ; comme exemples non limitatifs de telles silices hautement dispersibles préférentielles, on peut citer la silice

Perkasil KS 430 de la société Akzo, les silices BV3380 et Ultrasil 7000 de la société Degussa, les silices Zeosil 1165MP et 1115MP de la société Rhône-Poulenc, la silice Hi-Sil 2000 de la société PPG, les silices Zeopol 8715, 8741 ou 8745 de la Société Huber. Si une alumine renforçante est utilisée, il s'agit préférentiellement d'une alumine hautement dispersible telle que décrite dans la demande EP-A-0 810 258 précitée, par exemple des aluminés A125 ou CR125 (société Bałkowski), APA-100RDX (société Condéa), Aluminoxid C (société Degussa) ou AKP-G015 (Sumitomo Chemicals).

L'oxyde de titane renforçant, seul ou éventuellement associé à une seconde charge blanche, peut également être utilisé en coupage, i.e. en mélange, avec un ou plusieurs noirs de carbone conventionnels de grade pneumatique. Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone, notamment les noirs du type HAF, ISAF, SAF, conventionnellement utilisés dans les pneumatiques et particulièrement dans les bandes de roulement des pneumatiques. A titre d'exemples non limitatifs de tels noirs, on peut citer les noirs N115, N134, N234, N339, N347, N375. La quantité de noir de carbone présente dans la charge renforçante totale peut varier dans de larges limites, cette quantité étant toutefois préférentiellement inférieure à la quantité de charge blanche renforçante présente dans la composition de caoutchouc.

De préférence, dans les compositions conformes à l'invention, l'oxyde de titane renforçant constitue la majorité, i.e. plus de 50 % en poids, de la charge renforçante totale ; il peut avantageusement constituer la totalité de la charge renforçante.

De manière préférentielle, le taux de charge renforçante totale dans les compositions de l'invention, est compris dans un domaine allant de 20 à 400 pce, plus préférentiellement de 30 à 200 pce, l'optimum étant différent selon les applications visées : de manière connue, le niveau de renforcement attendu sur un pneumatique vélo, par exemple, est nettement inférieur à celui exigé sur un pneumatique pour véhicule de tourisme ou pour véhicule utilitaire tel que poids lourd.

L'élément métallique dopant, choisi dans le groupe constitué par Al (aluminium), Fe (fer), Si (silicium), Zr (zirconium) ou constitué d'un mélange de deux ou plusieurs de ces éléments, est de préférence Al (aluminium) et/ou Si (silicium).

A titre d'exemple d'oxyde de titane renforçant préférentiel convenant aux compositions de caoutchouc de l'invention, on citera par exemple l'oxyde de titane commercialisé par la société Sachtleben Chemie sous l'appellation commerciale Hombitec RM400 (environ 78% en poids de TiO_2 rutil), composé spécialement développé (documentation technique du fournisseur) pour la protection anti-U.V. du bois (incorporé aux vernis ou peintures pour bois). L'analyse chimique élémentaire révèle que ce composé comporte (% en poids d'oxyde de titane renforçant) comme éléments métalliques dopants de l'aluminium (environ 14,3% d'élément Al) et du fer (environ 5,3% d'élément Fe).

II-3. Agent de couplage

Il est bien connu de l'homme du métier qu'il est nécessaire d'utiliser, pour une charge blanche renforçante telle que par exemple une silice ou une alumine renforçante, un agent de couplage

(charge blanche/élastomère), encore appelé agent de liaison, qui a pour fonction d'assurer la liaison (ou "couplage") entre la charge blanche et l'élastomère, tout en facilitant la dispersion de cette charge blanche au sein de la matrice élastomérique.

- 5 L'oxyde de titane renforçant décrit précédemment nécessite lui aussi l'emploi d'un tel agent de couplage pour assurer pleinement sa fonction de charge renforçante dans les compositions de caoutchouc conformes à l'invention.

10 Par agent de "couplage" (charge/élastomère), on entend plus précisément un agent apte à établir une connexion suffisante, de nature chimique et/ou physique, entre la charge considérée et l'élastomère, tout en facilitant la dispersion de cette charge au sein de la matrice élastomérique ; un tel agent de couplage, au moins bifonctionnel, a par exemple comme formule générale simplifiée « Y-T-X », dans laquelle:

- 15 - Y représente un groupe fonctionnel (fonction "Y") qui est capable de se lier physiquement et/ou chimiquement à la charge blanche, une telle liaison pouvant être établie, par exemple, entre un atome de silicium de l'agent de couplage et les groupes hydroxyle (OH) de surface de la charge (par exemple les silanols de surface lorsqu'il s'agit de silice);
- 20 - X représente un groupe fonctionnel (fonction "X") capable de se lier physiquement et/ou chimiquement à l'élastomère, par exemple par l'intermédiaire d'un atome de soufre;
- T représente un groupe hydrocarboné permettant de relier Y et X.

25 Les agents de couplage ne doivent en particulier pas être confondus avec de simples agents de recouvrement de la charge considérée qui, de manière connue, peuvent comporter la fonction Y active vis-à-vis de la charge mais sont dépourvus de la fonction X active vis-à-vis de l'élastomère.

30 De tels agents de couplage, d'efficacité variable, ont été décrits dans un très grand nombre de documents et sont bien connus de l'homme du métier. On peut utiliser en fait tout agent de couplage connu pour ou susceptible d'assurer efficacement, dans les compositions de caoutchouc diénique utilisables pour la fabrication de pneumatiques, la liaison ou couplage entre silice et élastomère diénique, tels que par exemple des organosilanes, notamment des

35 alkoxy-silanes polysulfurés ou des mercaptosilanes, ou des polyorganosiloxanes porteurs des fonctions X et Y précitées.

On utilise en particulier des alkoxy-silanes polysulfurés tels que décrits par exemple dans les brevets US-A-3 842 111, US-A-3 873 489, US-A-3 978 103, US-A-3 997 581, US-A-4 002

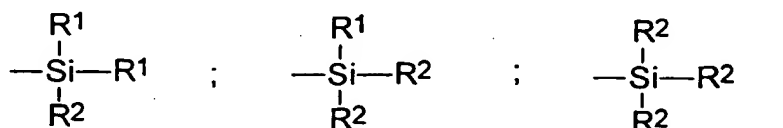
40 594, ou dans les brevets plus récents US-A-5 580 919, US-A-5 583 245, US-A-5 663 396, US-A-5 684 171, US-A-5 684 172, US-A-5 696 197, qui décrivent en détail de tels composés connus.

Conviennent en particulier pour la mise en oeuvre de l'invention, sans que la définition ci-après soit limitative, des alkoxy-silanes polysulfurés dits "symétriques" répondant à la formule

45 générale (I) suivante:

(I) $Z - A - S_n - A - Z$, dans laquelle:

- n est un entier de 2 à 8 (de préférence de 2 à 5);
- A est un radical hydrocarboné divalent (de préférence des groupements alkylène en C_1-C_{18} ou des groupements arylène en C_6-C_{12} , plus particulièrement des alkylènes en C_1-C_{10} , notamment en C_2-C_4 , en particulier le propylène);
- Z répond à l'une des formules ci-après:



dans lesquelles:

- les radicaux R^1 , substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkyle en C_1-C_{18} , cycloalkyle en C_5-C_{18} ou aryle en C_6-C_{18} (de préférence des groupes alkyle en C_1-C_6 , cyclohexyle ou phényle, notamment des groupes alkyle en C_1-C_4 , plus particulièrement le méthyle et/ou l'éthyle).
- les radicaux R^2 , substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkoxy en C_1-C_{18} ou cycloalkoxy en C_5-C_{18} (de préférence des groupes alkoxy en C_1-C_8 ou cycloalkoxy en C_5-C_8 , plus particulièrement le méthoxy et/ou l'éthoxy).

Dans le cas d'un mélange d'alkoxysilanes polysulfurés répondant à la formule (I) ci-dessus, notamment des mélanges usuels disponibles commercialement, on comprendra que la valeur moyenne des "n" est un nombre fractionnaire, de préférence compris entre 2 et 5.

Comme alkoxysilanes polysulfurés, on citera plus particulièrement les polysulfures (notamment les tétrasulfures) de bis(alkoxyl(C_1-C_4)-silylpropyl), notamment de bis(triméthoxysilylpropyl), en particulier les polysulfures de bis(3-triméthoxysilylpropyl) ou de bis(3-triéthoxysilylpropyl). Parmi ces composés, on utilise de préférence le tétrasulfure de bis(3-triéthoxysilylpropyl), en abrégé TESPT, de formule $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_2]_2$, commercialisé par exemple par la société Degussa sous la dénomination Si69 (ou X50S lorsqu'il est supporté à 50% en poids sur du noir de carbone), ou encore par la société Witco sous la dénomination Silquest A1289.

L'homme du métier saura ajuster la teneur en agent de couplage dans les compositions de l'invention, en fonction de l'application visée, de la nature de l'élastomère utilisé et de la quantité d'oxyde de titane renforçant, complété le cas échéant de toute autre charge blanche employée à titre de charge renforçante complémentaire.

De manière à tenir compte des différences de surface spécifique et de densité des charges blanches renforçantes susceptibles d'être utilisées, ainsi que des masses molaires des agents de

couplage, il est préférable de déterminer le taux optimal d'agent de couplage en moles par mètre carré de charge blanche renforçante, pour chaque charge blanche utilisée ; ce taux optimal est calculé à partir du rapport pondéral [agent de couplage/charge blanche renforçante], de la surface BET de la charge et de la masse molaire de l'agent de couplage (notée M ci-après), selon la relation suivante:

$$(\text{moles/m}^2 \text{ charge blanche}) = [\text{agent de couplage/charge blanche}] (1/\text{BET}) (1/M)$$

Préférentiellement, la quantité d'agent de couplage utilisée dans les compositions conformes à l'invention est comprise entre 10^{-7} et 10^{-5} moles par mètre carré de charge blanche renforçante totale, soit par mètre carré d'oxyde de titane renforçant lorsque ce dernier constitue la seule charge blanche renforçante présente. Plus préférentiellement encore, la quantité d'agent de couplage est comprise entre $5 \cdot 10^{-7}$ et $5 \cdot 10^{-6}$ moles par mètre carré de charge blanche renforçante totale.

Bien entendu, l'agent de couplage utilisé pourrait être préalablement greffé (via la fonction "X") sur l'élastomère diénique de la composition de l'invention, l'élastomère ainsi fonctionnalisé ou "précouplé" comportant alors la fonction "Y" libre pour l'oxyde de titane renforçant. L'agent de couplage pourrait également être préalablement greffé (via la fonction "Y") sur l'oxyde de titane renforçant, la charge ainsi "précouplée" pouvant ensuite être liée à l'élastomère diénique par l'intermédiaire des fonctions libres "X".

On préfère toutefois utiliser l'agent de couplage à l'état libre (i.e., non greffé) ou greffé sur l'oxyde de titane renforçant, notamment pour des raisons de meilleure mise en oeuvre ("*processability*") des compositions à l'état cru.

II-4. Additifs divers

Bien entendu, les compositions conformes à l'invention contiennent, outre les composés déjà décrits, tout ou partie des constituants habituellement utilisés dans les compositions de caoutchouc diénique destinées à la fabrication de pneumatiques, comme par exemple des plastifiants, des pigments, des agents de protection du type antioxydants, antiozonants, un système de réticulation à base soit de soufre, soit de donneurs de soufre et/ou de peroxyde et/ou de bismaléimides, des accélérateurs de vulcanisation, des activateurs de vulcanisation, des huiles d'extension, etc ... A la charge blanche renforçante de l'invention peut être également associée, si besoin est, une charge blanche conventionnelle non renforçante, comme par exemple des argiles, la bentonite, le talc, la craie, le kaolin, voire des oxydes de titane conventionnels remplissant une fonction connue d'agent de pigmentation ou de protection anti-U.V.

Pour la fabrication de compositions de caoutchouc de couleur, on peut aussi utiliser tout type d'agent colorant connu de l'homme du métier, cet agent colorant pouvant être organique ou inorganique, soluble ou non dans les compositions conformes à l'invention. A titre d'exemple, on peut citer des colorants minéraux tels que par exemple des métaux en poudre, notamment du cuivre ou de l'aluminium en poudre, ou divers oxydes métalliques, notamment des silicates, des aluminates, des titanates, des oxydes ou hydroxydes de fer, des oxydes mixtes

d'éléments métalliques différents tels que Co, Ni, Al, Zn. On peut citer également des pigments organiques tels que des indantrones, des dikéto-pyrrolo-pyrroles ou des condensés diazo, des pigments organométalliques tels que des phtalocyanines. La couleur des compositions conformes à l'invention peut ainsi varier dans une très large gamme, à titre d'exemple dans différentes teintes de rouge, orange, vert, jaune, bleu ou encore de marron ou de gris. On peut également ne pas utiliser d'agent colorant, et choisir de garder la couleur d'origine de la charge renforçante, que cette dernière soit blanche ou ait été précolorée.

Pour la protection anti-vieillessement des compositions de caoutchouc couleur conformes à l'invention, on peut utiliser avantageusement des systèmes de protection tels que décrits dans les demandes WO99/02590 et WO99/06480 précitées.

Les compositions de caoutchouc conformes à l'invention peuvent également contenir, en complément des agents de couplage précités, des agents de recouvrement (comportant par exemple la seule fonction Y) de la charge blanche renforçante ou plus généralement des agents d'aide à la mise en oeuvre susceptibles de manière connue, grâce à une amélioration de la dispersion de la charge blanche dans la matrice de caoutchouc et à un abaissement de la viscosité des compositions, d'améliorer leur faculté de mise en oeuvre à l'état cru, ces agents étant par exemple des alkylalkoxysilanes (notamment des alkyltriéthoxysilanes), des polyols, des polyéthers (par exemple des polyéthylèneglycols), des amines primaires, secondaires ou tertiaires, des polyorganosiloxanes hydroxylés ou hydrolysables, par exemple des α,ω -dihydroxy-polyorganosiloxanes (notamment des α,ω -dihydroxy-polydiméthylsiloxanes).

II-5. Préparation des compositions

Les compositions de caoutchouc sont préparées en mettant en oeuvre les élastomères diéniques selon des techniques tout à fait connues de l'homme du métier, par exemple par travail thermomécanique en une ou deux étapes dans un mélangeur interne à palettes, suivi d'un mélangeage sur mélangeur externe au cours duquel est incorporé le système de vulcanisation (réticulation).

Selon un procédé classique en une étape, par exemple, on introduit dans un mélangeur interne usuel tous les constituants nécessaires à l'exception du système de vulcanisation ; lorsque la densité apparente de la charge est faible, il peut être préférable de fractionner son introduction en plusieurs parties. Le résultat de cette première étape de malaxage est repris ensuite sur un mélangeur externe, généralement un mélangeur à cylindres, et on y ajoute alors le système de vulcanisation. Une seconde étape peut être ajoutée dans le mélangeur interne, essentiellement dans le but de faire subir au mélange un traitement thermo-mécanique complémentaire.

Il va de soi que l'invention concerne les compositions précédemment décrites tant à l'état cru (i.e., avant cuisson) qu'à l'état cuit (i.e., après réticulation ou vulcanisation).

Bien entendu, les compositions conformes à l'invention peuvent être utilisées seules ou en coupage avec toute autre composition de caoutchouc utilisable pour la fabrication de pneumatiques.

III. EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

III-1. Charges utilisées

Les caractéristiques des charges utilisées dans les exemples qui suivent sont résumées dans le tableau 1. La charge notée A est l'oxyde de titane renforçant (Hombitec RM400) choisi pour la composition conforme à l'invention. La charge B est un oxyde de titane conventionnel (i.e., non renforçant) utilisé habituellement comme pigment blanc (Pronox RKB6 de la société Bayer). La charge C est un noir de carbone de grade pneumatique (N234), utilisé conventionnellement dans les bandes de roulement de pneumatiques.

On note en particulier que la charge A présente une taille de particules d_w très inférieure à celle de la charge B et équivalente à celle de la charge C. La vitesse de désagglomération de la charge A est très élevée, environ dix fois supérieure à celle de la charge B. L'aptitude à la désagglomération des noirs de carbone est de manière connue très nettement supérieure à celle des charges blanches, ce qui explique que la mesure de la vitesse α pour la charge C n'a pas lieu d'être réalisée.

Les figures 2 et 3 reproduisent les courbes d'évolution $[1/d_v(t) = f(t)]$ de la taille des agglomérats, enregistrées au test de désagglomération aux ultrasons, respectivement pour les charges A et B. On voit bien sur ces figures 2 et 3 (voir notamment fig. 3) que les premiers points enregistrés ("t" variant de 0 à 30 s environ) correspondent à la mesure du diamètre moyen initial $d_v[0]$, suivis (après mise en action de la sonde ultrasons) d'un passage progressif (ici, "t" de 30 s à 4 min environ pour la charge A) à un régime stable de désagglomération pendant lequel l'inverse de " d_v " varie bien linéairement avec le temps "t" ; l'enregistrement des données est stoppé ici au bout de 8 minutes environ. On en déduit par un calcul élémentaire de régression linéaire, pris en charge par le calculateur du granulomètre, la vitesse de désagglomération α dans la zone de régime stable de désagglomération (entre 4 et 8 minutes environ). Une comparaison rapide des figures 2 et 3 illustre immédiatement la supériorité de la charge A.

III-2. Préparation des compositions

Les compositions testées ci-après sont préparées de manière connue, de la façon suivante : on introduit l'élastomère diénique dans un mélangeur interne de capacité 300 ml, rempli à 75 % et dont la température initiale de cuve est d'environ 90°C ; puis, après un temps approprié de malaxage, par exemple de l'ordre de 1 minute, on ajoute tous les autres ingrédients, y compris la charge et l'agent de couplage associé, à l'exception du système de vulcanisation. On conduit alors un travail thermomécanique d'une durée de 10 minutes environ, avec une vitesse moyenne des palettes de 70 tours/min, jusqu'à obtenir une température de tombée d'environ 160°C.

On récupère le mélange ainsi obtenu puis on ajoute le système de vulcanisation (soufre et accélérateur primaire type sulfénamide) sur un mélangeur externe (homo-finiisseur) à 30°C. La vulcanisation (cuisson) est effectuée à 150°C pendant 40 minutes.

III-3. Essais

On compare ci-après trois compositions de caoutchouc diénique destinées à la fabrication de pneumatiques ou de bandes de roulement pour pneumatiques, utilisables notamment pour la confection de pneumatiques couleur.

L'élastomère diénique est un SBR (copolymère de styrène-butadiène) préparé en solution et comportant 25% de styrène, 58% de motifs polybutadiène 1-2 et 23 % de motifs polybutadiène 1-4 trans.

Ces trois compositions sont identiques aux différences près qui suivent:

- composition No1 (conforme à l'invention): charge A (avec agent de couplage);
- composition No2 (non conforme à l'invention): charge B (avec agent de couplage);
- composition No3 (non conforme à l'invention): charge C (sans agent de couplage).

L'agent de couplage TESPT (Si69) a été introduit ici à un taux correspondant à une couverture de surface d'environ $11.6.10^{-7}$ mole/m² de charge blanche (oxyde de titane A ou B), que cette charge blanche soit renforçante (charge A) ou non (charge B) ; en effet, pour les besoins de cet essai comparatif, on a également utilisé l'agent de couplage dans la composition témoin N°2 ne comportant qu'un oxyde de titane conventionnel (non renforçant). Dans ces compositions, les oxydes de titane (charges A et B) sont utilisés à iso-volume par rapport au noir de carbone (charge C).

La composition N°3 qui sert ici de référence ne nécessite pas quant à elle d'agent de couplage puisqu'elle est chargée avec du noir de carbone.

Les tableaux 2 et 3 donnent successivement la formulation des différentes compositions (tableau 2 - taux des différents produits exprimés en pce), leurs propriétés avant et après cuisson à 150°C pendant 40 minutes (tableau 3). La figure 4 reproduit les courbes de module (en MPa) en fonction de l'allongement (en %) ; ces courbes sont notées C1 à C3 et correspondent respectivement aux compositions de caoutchouc N°1 à N°3.

L'étude des différents résultats montre que la composition N°1 présente après cuisson un niveau de renforcement nettement supérieur à celui de la composition témoin N°2, sensiblement équivalent voire supérieur à celui de la composition référence N°3:

- contrainte à la rupture environ trois fois supérieure par rapport à la composition N°2, du même ordre de grandeur que celle de la composition N°3;
- modules aux fortes déformations (M100 et M300) supérieurs non seulement à ceux de la composition N°2 mais encore à ceux de la composition de référence N°3 ; rapport (M300/M100) nettement supérieur à celui de la composition N°2, voisin de celui de la composition N°3 ; ce sont des indicateurs clairs pour l'homme

du métier d'un renforcement de haute qualité pour la composition conforme à l'invention;

- la figure 4 annexée confirme bien les résultats ci-dessus : on note que les courbes C1 et C3, très proches, sont situées très au-dessus de la courbe C2, l'écart étant d'autant plus prononcé que l'allongement augmente ; ceci illustre clairement une excellente interaction entre l'oxyde de titane renforçant et l'élastomère dans la composition N°1, du même niveau que voire supérieure (visible au-delà de 200% d'allongement) à celle atteinte avec le noir de carbone (composition N°3), dans tous les cas très supérieure à celle offerte par l'oxyde de titane conventionnel dans la composition N°2.

Comparée à la composition référence N°3, la composition conforme à l'invention présente, en plus d'un niveau de renforcement supérieur, des pertes hystérétiques (PH) plus faibles (26% au lieu de 32%). La mise en oeuvre à l'état cru est également plus avantageuse grâce à un niveau de plasticité nettement plus bas (52 UM au lieu de 60 UM). Quant aux très faibles valeurs de viscosité et d'hystérèse de la composition N°2, elles s'expliquent bien entendu par un niveau de renforcement très faible, comparé à celui atteint sur la composition conforme à l'invention.

En résumé, les oxydes de titane spécifiques des compositions conformes à l'invention confèrent à ces dernières des propriétés fort intéressantes:

- tout d'abord, une capacité de renforcement et donc de résistance à l'usure pour les compositions qui les contiennent, au moins égales sinon supérieures à celles atteintes avec du noir de carbone, jusqu'ici inconnues avec les oxydes de titane conventionnellement utilisés dans les compositions de caoutchouc pour pneumatiques de l'art antérieur;
- ensuite, de manière avantageuse, une amélioration de la résistance au vieillissement et à l'action des rayons U.V., favorable notamment à l'esthétique et à la conservation des couleurs dans le cas d'articles en caoutchouc colorés tels que des pneumatiques ou des bandes de roulement colorés.

Grâce aux propriétés renforçantes et anti-U.V. des oxydes de titane renforçants décrits, les compositions selon l'invention représentent une alternative intéressante à l'emploi de compositions de caoutchouc renforcées de charges blanches telles que silices ou alumines renforçantes.

On peut notamment envisager la fabrication de pneumatiques à faible résistance au roulement, ou de bandes de roulement destinées à de tels pneumatiques, notamment de pneumatiques ou bandes de roulement colorés, à partir de compositions de caoutchouc chargées exclusivement d'oxydes de titane.

Tableau 1

Charge:	A	B	C
Densité He (g/ml)	3.68	3.85	1.99
Surface BET (m ² /g)	119	9	126
d _w (nm)	57	1860	69
α (μm ⁻¹ /s)	0.132	0.013	-

Tableau 2

Composition N°:	1	2	3
SBR (1)	100	100	100
charge A	92	-	-
charge B	-	96	-
charge C	-	-	50
Si69	6.85	0.54	-
ZnO	2.5	2.5	2.5
cire anti-ozone	1.5	1.5	1.5
acide stéarique	2	2	2
antioxydant (2)	1.9	1.9	1.9
DPG (3)	0.6	0.6	0.6
soufre	1.5	1.5	1.5
CBS (4)	2.5	2.5	2.5

- (1) Copolymère de butadiène styrène
 (2) N-1.3 diméthylbutyl N-phénylparaphénylènediamine
 (3) Diphénylguanidine
 (4) N-cyclohexyl-2-benzothiazylsulfénamide

Tableau 3

Composition N° :	1	2	3
Plasticité (UM)	52	28	60
M10 (MPa)	8.8	3.1	6.4
M100 (MPa)	7.3	3.0	6.4
M300 (MPa)	18.3	4.6	16.9
M300/M100	2.5	1.5	2.6
contrainte rupture (MPa)	22.1	7.4	24.1
PH (%)	26	10	32

REVENDEICATIONS

1. Composition de caoutchouc utilisable pour la fabrication de pneumatiques, comportant au moins (i) un élastomère diénique, (ii) une charge blanche à titre de charge renforçante et (iii) un agent de couplage (charge blanche/élastomère) assurant la liaison entre la charge renforçante et l'élastomère, caractérisée en ce que ladite charge blanche est constituée en tout ou partie d'un oxyde de titane ayant les caractéristiques suivantes:

- (a) il comporte plus de 0,5% en masse d'un élément métallique autre que le titane choisi dans le groupe constitué par Al, Fe, Si, Zr ou d'un mélange de deux ou plus de ces éléments;
- (b) sa surface spécifique BET est comprise entre 20 et 200 m²/g;
- (c) sa taille moyenne (en masse) de particules, notée d_w , est comprise entre 20 et 400 nm;
- (d) sa vitesse de désagglomération, notée α , mesurée au test dit de désagglomération aux ultrasons, à 100% de puissance d'une sonde ultrasons de 600 W, est supérieure à $2.10^{-2} \mu\text{m}^{-1}/\text{s}$.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la surface BET est comprise dans un domaine allant de 30 à 150 m²/g.

3. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que la taille d_w est comprise dans un domaine allant de 30 à 200 nm.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la vitesse de désagglomération α est supérieure à $5.10^{-2} \mu\text{m}^{-1}/\text{s}$.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que l'oxyde de titane représente plus de 50 % en poids de la charge renforçante totale.

6. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que l'oxyde de titane représente la totalité de la charge renforçante.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce qu'elle comporte, outre l'oxyde de titane, de la silice et/ou de l'alumine à titre de charge blanche renforçante.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce qu'elle comporte, outre l'oxyde de titane, un ou plusieurs noirs de carbone à titre de charge renforçante.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que la quantité de charge renforçante totale est comprise entre 20 et 400 pce (parties en poids pour cent parties d'élastomère).

10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que la quantité d'agent de couplage est comprise entre 10^{-8} et 10^{-5} mole par mètre carré de charge blanche renforçante.

11. Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce que la quantité d'agent de couplage est comprise entre $5 \cdot 10^{-8}$ et $5 \cdot 10^{-6}$ mole par mètre carré de charge blanche renforçante.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que l'agent de couplage est un alkoxysilane polysulfuré.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée en ce que l'élastomère diénique est choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les polyisoprènes ou du caoutchouc naturel, les copolymères de butadiène-styrène, les copolymères de butadiène-isoprène, les copolymères de butadiène-acrylonitrile, les copolymères d'isoprène-styrène, les copolymères de butadiène-styrène-isoprène ou un mélange de deux ou plus de ces composés.

14. Composition selon la revendication 13, caractérisée en ce que l'élastomère diénique est un copolymère de butadiène-styrène préparé en solution ayant une teneur en styrène comprise entre 20% et 30 % en poids, une teneur en liaisons vinyliques de la partie butadiénique comprise entre 15% et 65%, une teneur en liaisons trans-1,4 comprise entre 20% et 75% et une température de transition vitreuse comprise entre -20°C et -55°C , ce copolymère de butadiène-styrène étant éventuellement utilisé en mélange avec un polybutadiène possédant de préférence plus de 90% de liaisons cis-1,4.

15. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée en ce que l'élastomère diénique est un copolymère EPDM.

16. Utilisation d'une composition de caoutchouc conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 15, pour la fabrication d'articles en caoutchouc.

17. Utilisation selon la revendication 16, pour la fabrication de pneumatiques ou de produits semi-finis en caoutchouc destinés aux pneumatiques, ces produits semi-finis étant choisis dans le groupe constitué par les bandes de roulement, les sous-couches de bandes de roulement, les nappes sommet, les flancs, les nappes carcasse, les talons, les protecteurs, les chambres à air ou les gommages intérieures étanches pour pneumatique sans chambre.

18. Utilisation à titre de charge renforçante, dans une composition de caoutchouc diénique utilisable pour la fabrication de pneumatiques, d'un oxyde de titane ayant les caractéristiques suivantes:

- (a) il comporte plus de 0,5% en masse d'un élément métallique autre que le titane choisi dans le groupe constitué par Al, Fe, Si, Zr ou d'un mélange de deux ou plus de ces éléments;
- (b) sa surface spécifique BET est comprise entre 20 et $200 \text{ m}^2/\text{g}$;

- (c) sa taille moyenne (en masse) de particules, notée d_w , est comprise entre 20 et 400 nm;
- (d) sa vitesse de désagglomération, notée α , mesurée au test dit de désagglomération aux ultrasons, à 100% de puissance d'une sonde ultrasons de 600 W, est supérieure à $2.10^{-2} \mu\text{m}^{-1}/\text{s}$.

19. Procédé pour renforcer une composition de caoutchouc diénique utilisable pour la fabrication de pneumatiques, caractérisé en ce qu'on incorpore à cette composition à l'état cru, par malaxage thermo-mécanique, un oxyde de titane ayant les caractéristiques suivantes:

- (a) il comporte plus de 0,5% en masse d'un élément métallique autre que le titane choisi dans le groupe constitué par Al, Fe, Si, Zr ou d'un mélange de deux ou plus de ces éléments;
- (b) sa surface spécifique BET est comprise entre 20 et 200 m^2/g ;
- (c) sa taille moyenne (en masse) de particules, notée d_w , est comprise entre 20 et 400 nm;
- (d) sa vitesse de désagglomération, notée α , mesurée au test dit de désagglomération aux ultrasons, à 100% de puissance d'une sonde ultrasons de 600 W, est supérieure à $2.10^{-2} \mu\text{m}^{-1}/\text{s}$.

20. Article en caoutchouc comportant une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 15.

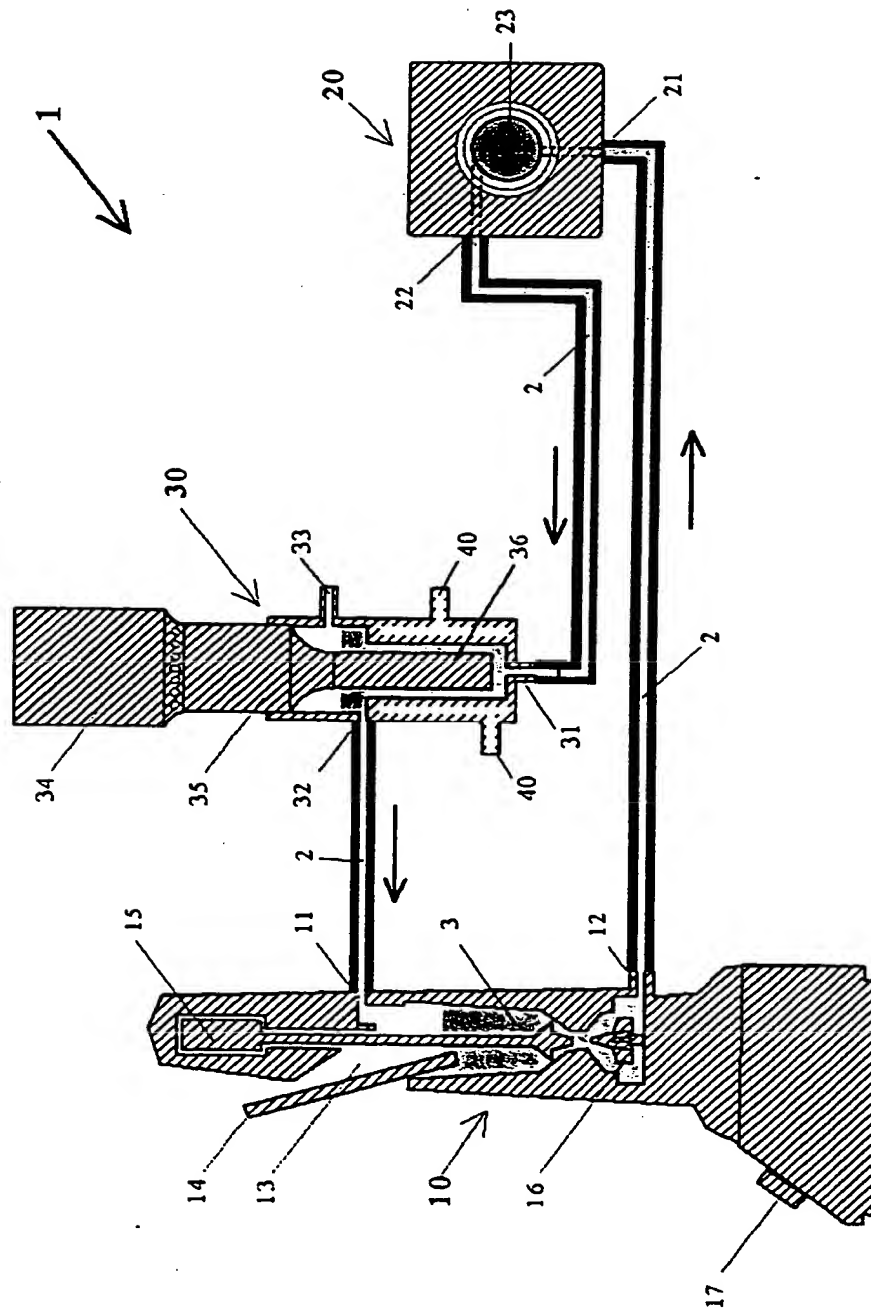
21. Pneumatique comportant une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 15.

22. Pneumatique coloré comportant une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 15.

23. Bande de roulement de pneumatique à base d'une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 15.

24. Bande de roulement de pneumatique colorée à base d'une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 15.

Fig. 1



2/3

Fig. 2

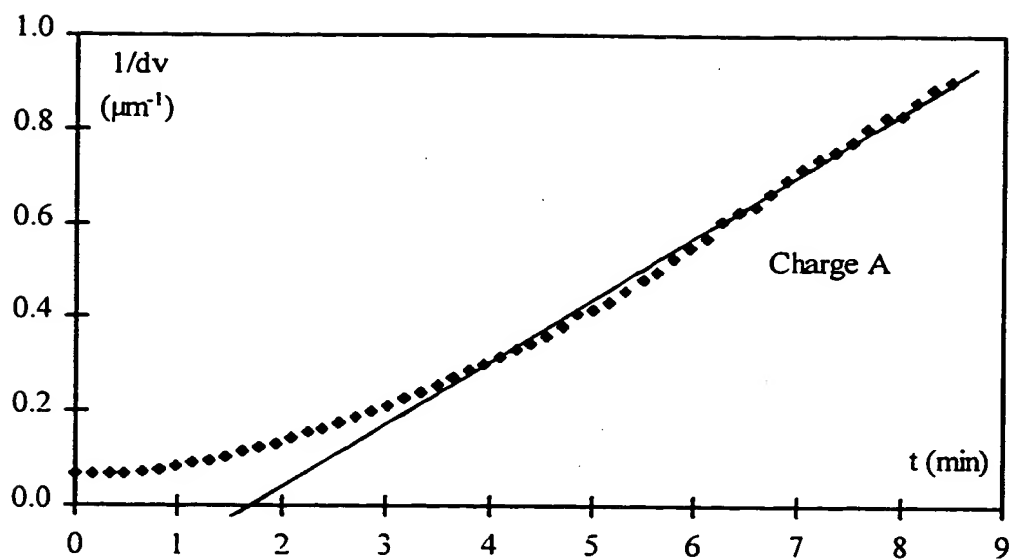


Fig. 3

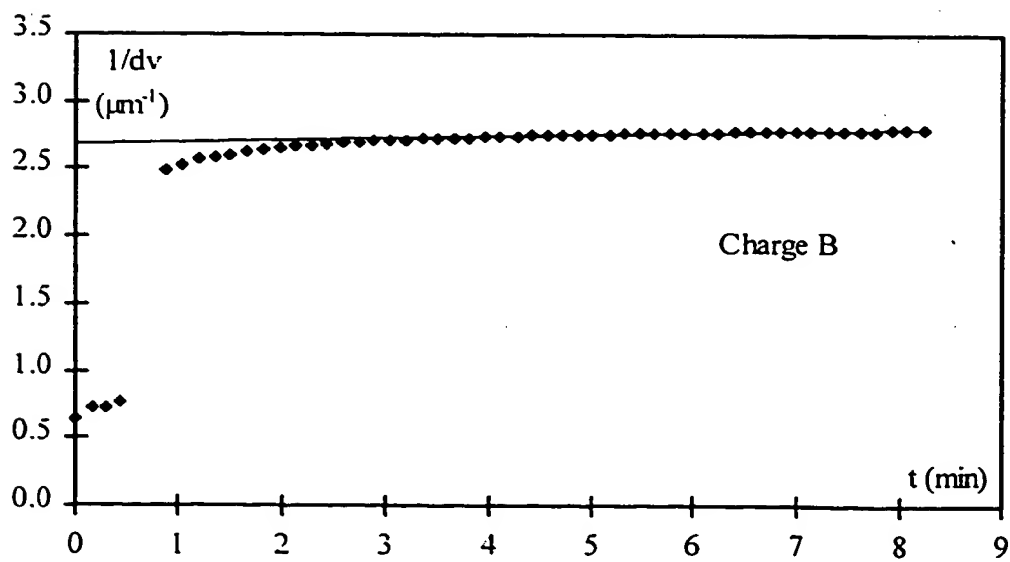
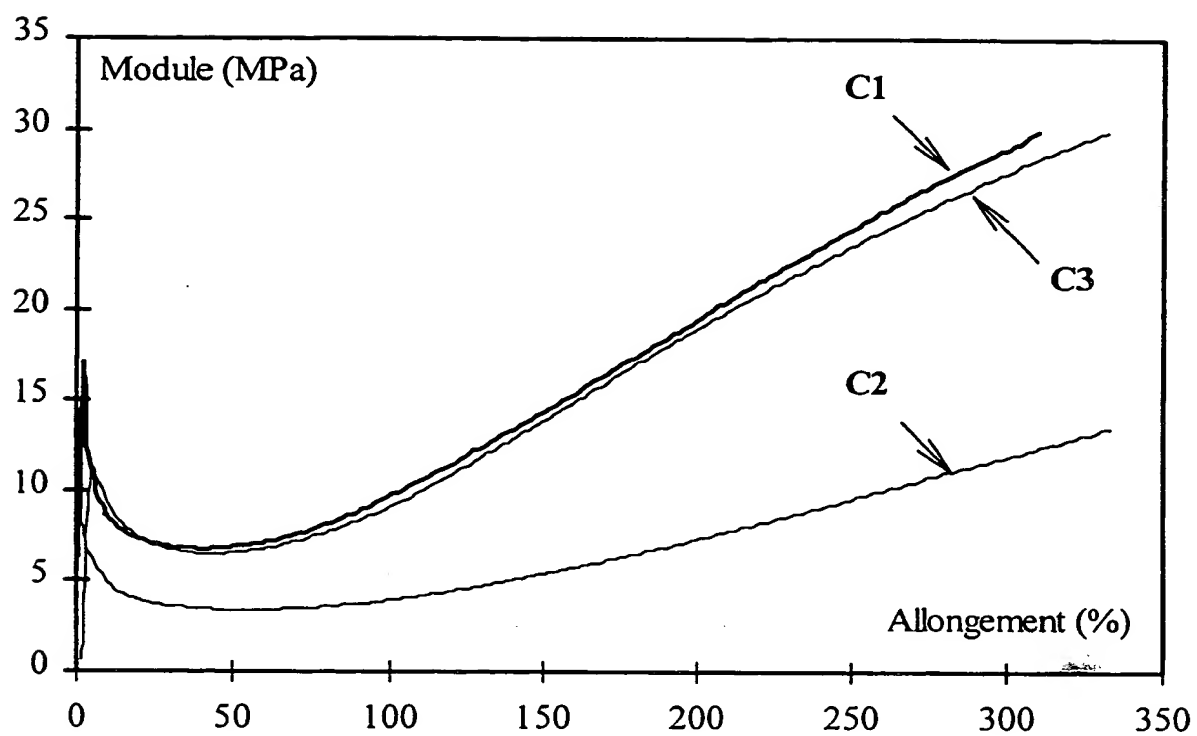


Fig. 4

THIS PAGE BLANK (USPTO)